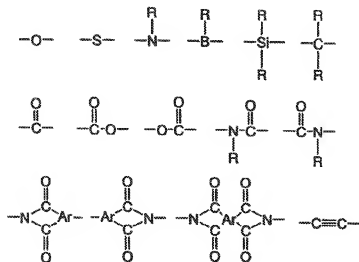


五、發明說明 (29)

(化學式 13)



該聚合物型螢光物質也可以為無規，嵌段或接枝共聚物，或具有其中間構造之聚合物，例如其有阻斷性質 (blocking property) 之無規共聚物。從獲得具有高螢光量子產率的聚合物型螢光物質之觀點來看，具有阻斷性質的無規共聚物及嵌段或接枝共聚物都比完全無規共聚物更為佳。樹枝體 (dendrimers) 或在主鏈中具有分枝且具有三或更多末端的共聚物也包括在內。

再者，有關該聚合物型螢光物質，適宜者為使用於固體狀態中發射螢光者，係因為該物質係利用從薄膜發射光之故。

有關該聚合物型螢光物質的良好溶劑，其例有氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、四氫呋喃、甲苯、二甲苯、三甲苯、四氫萘、十氫萘、正丁基苯等。該聚合物型螢光物質通常可於 0.1 重量% 或更多的量溶解在彼等溶劑內，但該量會

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(30)

依該聚合物型螢光物質所具構造和分子量而有不同。

該聚合物型螢光物質具有相對於聚苯乙烯為 10^3 至 10^8 之數平均分子量，且其聚合度亦依其重複構造和比例而變化。從膜形成性質的觀點來看，通常該重複構造的總量最好為 20 至 10000，更佳者 30 至 10000，特別較佳者為 50 至 5000。

當彼等聚合物型螢光物質作為聚合物 LED 的發光物質時，其純度對於光發射性質會有影響，所以較佳者在聚合之前先用一方法例如蒸餾，昇華純化，再結晶和類似者將單體純化，且另外，在合成之後較佳者施以純化處理例如再沈澱純化，層析術分離等。

其次舉例說明本發明聚合物 LED。本發明聚合物 LED 為包括下列之聚合物 LED：一對電極，其包括陽極和陰極，其中至少一者為透明或半透明者；及發光層，其係經配置在該等電極之間；且在該發光層中包含本發明聚合物型螢光物質。

有關本發明聚合物 LED，可列出者為在陰極與發光層之間具有電子傳送層之聚合物 LED；具有經配置在陽極與發光層之間的電洞傳送層之聚合物 LED；具有經配置在陰極與發光層之間的電子傳送層及經配置在陽極與發光層之間的電洞傳送層之聚合物 LED。

例如，可特別例示出下列結構 a) 至 d)

a) 陽極/發光層/陰極

b) 陽極/電洞傳送層/發光層/陰極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(31)

c)陽極/發光層/電子傳送層/陰極

d)陽極/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/陰極

(其中，/表諸層的相鄰積層，後文同此)

於本文中，發光層為具有發射光線的功能之層，電洞傳送層為具有傳送電洞的功能之層，且電子傳送層為具有傳送電子的功能之層。於本文中，電子傳送層與電洞傳送層通常稱為電荷傳送層。

發光層，電洞傳送層和電子傳送層也可以各自獨立地以二層或更多層使用。

於鄰接電極配置的電荷傳送層中，具有改良從電極發出的電荷注射效率之功能且具有減低裝置所需驅動電壓的效用者有時候也特別通稱為電荷注射層(電洞注射層，電子注射層)。

為了增進對電極的黏附性及改良來自電極的電荷注射，也可以鄰接電極加裝具有 2nm 或更小的厚度之上述電荷注射層或絕緣層，且，另外，為了增進介面的黏附性，防止混合等，也可以在電荷傳送層與發光層的介面內插置一薄緩衝層。

經積層的諸層順序與數目及各層的厚度可在考慮裝置的發光效率與壽命之下恰當地施加。

於本發明中，有關具有經加裝的電荷注射層(電子注射層，電洞注射層)之聚合物 LED，可列出者為具有鄰接陰極裝設的電荷注射層之聚合物 LED 和具有鄰接陽極裝設的電荷注射層之聚合物 LED。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (32)

例如，可特定地例示出下列結構 e)至 p)

e)陽極/電荷注射/發光層/陰極

f)陽極/發光層/電荷注射層/陰極

g)陽極/電荷注射層/發光層/電荷注射層/陰極

h)陽極/電荷注射層/電洞傳送層/發光層/陰極

i)陽極/電洞傳送層/發光層/電荷注射層/陰極

j)陽極/電荷注射層/電洞傳送層/發光層/電荷注射層/
陰極

k)陽極/電荷注射層/發光層/電子傳送層/陰極

l)陽極/發光層/電子傳送層/電荷注射層/陰極

m)陽極/電荷注射層/發光層/電子傳送層/電荷注射層/
陰極

n)陽極/電荷注射層/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/
陰極

o)陽極/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/電荷注射層/
陰極

p)陽極/電荷注射層/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/
電荷注射層/陰極

有關電荷注射層的特定例子，可例示者為含有傳導性聚合物的層：經配置在陽極與電洞傳送層之間且包含具有介於陽極材料所具游離電位與電洞傳送層中所含電洞傳送性物質所具游離電位之間的游離電位之物質之層；經配置在陰極與電子傳送層之間且包含具有介於陰極材料所具電子親和性與該電子傳送層中所含電子傳送性物質所具電子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (33)

親和性之間的電子親和性之物質之層；等。

當上述電荷注射層為含有傳導性聚合物的層時，該傳導性聚合物所具電傳導係數較佳者為 10^{-5} S/cm 或更大者及 10^3 S/cm 或更低者，且為了減少在發光像素(pixels)之間的漏電流，更佳者為 10^{-5} S/cm 或更高者及 10^2 S/cm 或更低者，又更佳為 10^{-5} S/cm 或更高者或 10^1 S/cm 或更低者。

通常，為了提供該傳導性聚合物 10^{-5} S/cm 或更高者及 10^3 S/cm 或更低者之電傳導係數，要在該傳導性聚合物中摻雜適當量的離子。

有關摻聚離子的類別，係在電洞注射層中使用陰離子及在電子注射層中使用陽離子。有關陰離子的例子，可例示者為聚苯乙烯磺酸根離子、烷基磺酸根離子、樟腦磺酸根離子等；且有關陽離子的例子，可例示者為鋰離子、鈉離子、鉀離子、四丁銨離子等。

電荷注射層的厚度為例如，1nm 至 100nm，較佳為 2nm 至 50nm。

電荷注射層中所用的物質可基於對電極與相鄰層所用材料之關係而恰當地選擇，可例示者為傳導性聚合物例如聚苯胺和其衍生物、聚噻吩和其衍生物、聚吡咯和其衍生物、聚(伸苯基伸乙烯基)和其衍生物、聚(伸噻吩基伸乙烯基)和其衍生物、聚噻啉和其衍生物、聚噻咯啉和其衍生物、在主鏈或側鏈中含有芳族胺構造的聚合物等，以及金屬酞花青(銅酞花青和類似者)、碳等。

具有 2nm 或更低者的厚度之絕緣層具有易使電荷注射

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

之功能。有關上述絕緣層所用材料，可列出者為金屬氟化物，金屬氧化物，有機絕緣材料等。有關具有 2nm 或更小的厚度的絕緣層之聚合物 LED，可列出者為具有 2nm 或更低厚度鄰接陰極裝設的絕緣層之聚合物 LEDs，及具有 2nm 或更低厚度鄰接陽極裝設的絕緣層之聚合物 LEDs。

特定言之，可列出者為，例如，下面的構造 q) 至 ab)。

q) 陽極/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/發光層/陰極

r) 陽極/發光層/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/陰極

s) 陽極/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/發光層/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/陰極

t) 陽極/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/電洞傳送層/發光層/陰極

u) 陽極/電洞傳送層/發光層/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/陰極

v) 陽極/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/電洞傳送層/發光層/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/陰極

w) 陽極/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/發光層/電子傳送層/陰極

x) 陽極/發光層/電子傳送層/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/陰極

y) 陽極/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/發光層/電子傳送層/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/陰極

z) 陽極/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/陰極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (35)

aa)陽極/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/陰極

ab)陽極/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/電洞傳送層/發光層/電子傳送層/有 2nm 或更小厚度的絕緣層/陰極

在製造聚合物 LED 中，於經由使用可溶於有機溶劑的彼等聚合物型螢光物質之溶液形成膜時，唯一需要者為在塗覆此溶液後經由乾燥脫除掉溶劑，且即使在將電荷傳送物質與發光物質混合之情況中，也可以應用相同的方法，而極端有利於製造。有關從溶液形成膜的方法，可以採用塗覆方法例如旋轉塗覆法、澆鑄法、微照像版塗覆法、照像版塗覆法、棒塗覆法、輥塗覆法、線棒塗覆法、浸塗法、噴塗法、網版印刷法、橡皮版印刷法、平板印刷法、油墨噴射印刷法等。

有關發光層的厚度，依所用材料而有不同的最適值，且可經恰當地選擇使得驅動電壓和發光效率變成最佳值，且其可為，例如，1nm 至 1 微米，較佳者 2nm 至 500 微米，更佳者為 5nm 至 200nm。

於本發明聚合物 LED 中，也可以將上述聚合物型螢光物質以外的發光物質混合在發光層內。另外，於本發明聚合物 LED 中，也可以將含有上述聚合物型螢光物質以外的發光物質之發光層與含有上述聚合物型螢光物質的發光層積層在一起。

有關發光物質，可以使用已知的物質。於具有較低分子的化合物中，可以使用，例如，萘衍生物、蒽或其衍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

生物、嵌二苯或其衍生物；染料例如多次甲基染料 (polymethine dyes)、二苯并吡喃染料、香豆素染料、花青染料；8-羥基蒽啉或其衍生物的金屬錯合物；芳族胺；四苯基環戊烷或其衍生物、或四苯基丁二烯或其衍生物；等。

特定言之，可以使用已知化合物例如在 JP-A 第 57-51781、59-195393 號等之中所述者。

當本發明聚合物 LED 具有電洞傳送層時，有關所用竹的電洞傳送性物質，可以例示者為聚乙烯基吡啶或其衍生物、聚矽烷或其衍生物、在側鏈或主鏈中具有芳族胺之聚矽氧烷衍生物、吡啶衍生物、芳基胺衍生物、芪衍生物、三苯基二胺衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚吡咯或其衍生物、聚(對-伸苯基伸乙烯基)或其衍生物、聚(2,5-伸噻吩基伸乙烯基)或其衍生物，或類似者。

電洞傳送性物質的特定例子包括在 JP-A 第 63-70257、63-175860、2-135359、2-135361、2-209988、3-37992 和 3-152184 號之中所述者。

其中，有關在電洞傳送層中所用的電洞傳送性物質，較佳者為聚合物電洞傳送性物質例如聚乙烯基吡啶或其衍生物、聚矽烷或其衍生物、在側鏈或主鏈中具有芳族胺化合物基的聚矽氧烷衍生物、聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚(對-伸苯基伸乙烯基)或其衍生物、聚(2,5-伸噻吩基伸乙烯基)或其衍生物等，且更佳者為聚乙烯基吡啶或其衍生物、聚矽烷或其衍生物及在側鏈或主鏈中具有芳族胺化合物的聚矽氧烷衍生物。於具有較低分子量的電洞

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

傳送性物質之情況中，較佳者係經分散在所用的聚合物黏合劑內。

聚乙烯基吡啶或其衍生物係經由，例如用乙烯基單體以陽離子聚合或自由基聚合而得者。

有關聚矽烷或其衍生物，範例化合物為在 Chem. Rev., 82, 1359(1989)與 GB 2300196 公開說明書，等之中所述者。用於合成時，可以使用在彼等中所述及的方法，且特別者，可以適當地使用 Kipping 法。

有關聚矽氧烷或其衍生物，其為具有上文所述在側鏈或主鏈中具有較低分子量的電洞傳送性物質所具構造者，係因為矽氧烷骨架構造具有不良的電洞傳送性質之故。特別者，其例子為在側鏈或主鏈中具有具電洞傳送性質的芳族胺者。

形成電洞傳送層所用的方法沒有限制，且在具有較低分子量的電洞傳送層之情況中，其例子為用與聚合物黏合劑的混合溶液形成該層之方法。於聚合物電洞傳送物質之情況中，其例子為用溶液形成該層之方法。

從溶液形成膜所用溶劑沒有特別限制，只要其可溶解電洞傳送性物質即可。有關該溶劑，其例子為氣溶劑例如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等；醚溶劑例如四氫呋喃等；芳烴溶劑例如甲苯、二甲苯等；酮溶劑例如丙酮、甲基乙基酮等；及酯溶劑例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纖素乙酸酯等。

有關從溶液形成膜的方法，可以使用以溶液進行的塗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

覆法例如旋轉塗覆法、澆鑄法、微凹版塗覆法、凹版塗覆法、棒塗覆法、輥塗覆法、線棒塗覆法、浸塗法、噴塗法、銅版印刷法、橡皮版印刷法、平版印刷法、油墨噴射印刷法等。

所混合的聚合物黏合劑較佳者為不會極端干擾電荷傳送者，及不會強烈地吸收可視光者，都可適當地使用。有關彼等聚合物黏合劑，可例示者為聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚(丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚(氣乙烯)、聚矽氧烷等。

有關電洞傳送層的厚度，其最適值係依所用的物質而異，且可經恰當地選擇使得驅動電壓和發光效率都變成最適值，且至少需要不能產生針孔的厚度，且厚度太大者不佳，裝置的驅動電壓會增高之故。所以，電洞傳送層的厚度為，例如，1nm至1微米，較佳者2nm至500nm，且更佳者為5nm至200nm。

當本發明聚合物LED具有電子傳送層時，可以使用已知化合物作為電子傳送性物質，且其例子為噻二唑衍生物、蔥醌二甲烷或其衍生物、苯醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、蔥醌或其衍生物、四氯基蔥醌二甲烷或其衍生物、芴酮衍生物、二苯基二氯基乙烯或其衍生物、聯苯醌衍生物、或8-羥基喹啉或其衍生物的金屬錯合物，聚喹啉和其衍生物、聚喹啉和其衍生物、聚芴酮或其衍生物等。

特定言之，其例子為在JP-A第63-70257、63-175860、2-135359、2-135361、2-209986、3-37992與3-152184中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

所述者。

其中，較佳者為噤二唑衍生物、苯醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、或 8-羥基噻啉或其衍生物的金屬錯合物、聚噻啉和其衍生物、聚噻啉和其衍生物、聚芴或其衍生物，且更佳者為 2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噤二唑、苯醌、蒽醌、三-(8-噻啉醇基)鋁及聚噻啉。

形成電子傳送層所用的方法沒有特別限制，且於具有較低分子量的電子傳送性物質之情況中，其例子包括用粉末的蒸氣沉積法，或用溶液或熔融狀態的膜形成法；而於聚合物電子傳送性物質的情況中，其例子為用溶液或熔融狀態形成膜之方法。

用溶液形成膜所用的溶劑沒有特別限制，只要其可溶解電子傳送性物質及/或聚合物黏劑即可。有關該溶劑，可例示者為氯溶劑例如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等；醚溶劑例如四氫呋喃等；芳烴溶劑例如甲苯、二甲苯等；酮溶劑例如丙酮、甲基乙基酮等；及酯溶劑例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶劑乙酯等。

有關從溶液或熔融狀態形成膜的方法，可以採用塗覆法例如旋轉塗覆法、澆鑄法、微照像版塗覆法、照像版塗覆法、棒塗法、輥塗法、線棒塗覆法、浸塗法、噴塗法、絹版印刷法、橡皮版印刷法、平版印刷法、噴墨印刷法等。

要混合的聚合物黏合劑較佳者為不會極度干擾電荷傳送性質者，且可適當地使用不會強烈吸收可視光者。有關彼等聚合物黏合劑，其例子包括聚(N-乙基吡啶)、聚苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物、聚(對-仲苯基伸乙烯基)或其衍生物、聚(2,5-仲噻吩基伸乙烯基)或其衍生物、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚(丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚(氯乙烯)、聚矽氧烷和類似者。

有關電子傳送層的厚度，其最佳值依所用物質而各有不同，且可經恰當地選擇使得驅動電壓和發光效率變成最佳值，且需要至少不會產生針孔的厚度，且太大厚度不佳，因為裝置的驅動電壓會增高之故。因此之故，電子傳送層的厚度為，例如 1nm 至 1 微米，較佳者 2 微米至 500nm，更佳者 5nm 至 200nm。

形成本發明聚合物 LED 的基板較佳可為在形成電極與有機材料層之中不會變化者，且其例子為玻璃、塑膠、聚合物膜、矽基板等。於不透明基板的情況中，較佳者其相對電極為透明或半透明者。

於本發明中，較佳者為陽極係透明或半透明者，且有關此陽極的材料，係使用電子傳導性金屬氧化物膜，半透明金屬薄膜等。特定言之，係使用氧化銦、氧化鋅、氧化錫、及使用經由使用由銦、錫氧化物(ITO)、銦、鋅氧化物和類似的金屬氧化物複合物所構成的玻璃、及金、鈹、銀、銅等所加工製成的膜(NESA 等)。有關加工成型法，係使用真空蒸氣沈積法、濺鍍法、離子鍍著法、電鍍法等。有關陽極，也可以使用有機透明傳導性膜例如聚苯胺或其衍生物、聚噻吩或其衍生物等。

陽極的厚度可在考慮透光率和電傳導係數之下恰當地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(42)

用一段長期間，較佳者為裝上保護層及/或保護蓋以保護該裝置避免遭受外界傷害。

有關保護層，可以使用聚合物化合物、金屬氧化物、金屬氟化物、金屬硼酸鹽和類似者。有關保護蓋，可以使用玻璃板，其表面接受過較低-水-穿透處理的塑膠板等，且適用的方法為其中將蓋與裝置基板用封合用的熱固性樹脂或光固化性樹脂予以膠合起來。容使用間隔件(spacer)維持住空間時，即可容易地避免裝置受到傷害。若在此空間內封合一內部氣體例如氮氣和氬氣，就可以防止陰極氧化，且，再者，經由放置乾燥劑例如氧化鋁和類似者在上述空間內，就可以抑制裝置被製造過程中黏附住的濕氣所傷害。其中，可較佳地採用任何一種或更多種手段。

為了經由使用本發明聚合物 LED 得到平面形式的光發射，可以恰當地安置平面形式的陽極與陰極使得彼此積層在一起。另外，為了得到圖樣形式的光發射，可以使用其中將具有一圖樣形式的窗之罩放置在上列平面發光裝置之上的方法；其中形成在非發光部份中的一有機層以得到可提供實質不發光之極大厚度的方法；及於其中將陽極或陰極中任一者或彼此兩者形成圖樣之方法。經由用任何種彼此等方法形成圖樣及經由裝置某些電極使得獨立的開/關成為可能，即可得到能夠顯示數字、字母、簡單標誌等之節段型(segment type)顯示裝置。另外，要形成點矩陣(dot matrix)裝置時，可以有利地將陽極與陰極製成條狀並安置成彼此等以直角交叉。經由將眾多類型發射不同顏色光的

(請光閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(43)

聚合物型螢光物質分別配置之方法，或使用顏色濾光片或螢光轉換濾光片的方法，可得到部位顏色顯示器與多色顯示器。點矩陣顯示器可經由被動驅動(passive driving)，或經由組合著 TFT 的主動驅動等予以驅動。彼等顯示裝置可以用為電腦、電視機、行動終端機、行動電話、汽車導行器、視頻攝影機的探視器等之顯示器。

另外，上述平面形式的發光裝置是一種薄的自動發光者，且可適當地用為液晶顯示器背光所用的平式光源，或用為照射用的平式光源。再者，若使用撓性板時，其亦可用為彎曲式光源或顯示器。

【實施例】

下面諸實施例係用以進一步詳細闡明本發明但不限制其範圍。

於其中，有關數平均分子量，係使用凝膠滲透層析術(GPC)用氯仿作為溶劑測量所得相對於聚苯乙烯之數平均分子量。

實施例 1

<聚合物型螢光物質 1 之合成>

將 4,4'-二(氯甲基)-2,2'-二-(3,7-二甲基辛氧基)-1,1'-伸聯苯(0.98 克)和 2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-對-二甲苯二氯化物(0.12 克)(莫耳比，98：2)溶在 200 克 1,4-二噁烷中，並經由通入氮氣予以除空氣 30 分鐘，然後，將反應溶液加熱到 95℃。於此溶液中，在 5 分鐘期間，滴加第三丁氧鉀(0.55 克)/無水 1,4-二噁烷(15 克)。接著，將此溶液加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

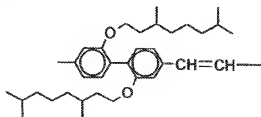
五、發明說明(44)

熱到 97°C，然後，滴加第三丁氧鉀(0.42 克)/無水 1,4-二噁烷(12 克)溶液。在 98°C 下反應 2 小時。反應後，將混合物冷卻到 50°C，並加入乙酸/1,4-二噁烷混合溶液予以中和。在使其冷卻到室溫後，將此反應溶液傾倒在攪拌的離子交換水中。然後，濾出經沈積的沈澱物，並用甲醇洗。將其減壓乾燥而得聚合物。

然後，將其溶於四氫呋喃中，並將所得溶液倒在甲醇內，且再度沈澱純化。用乙醇洗沈澱物後，減壓乾燥而得 0.01 克的聚合物型螢光物質。

此聚合物型螢光物質 1 具有相對於聚苯乙烯為 3.2×10^4 之數平均分子量及 8.8×10^4 之重量平均分子量。有關該聚合物型螢光物質 1 的構造，可經由 $^1\text{H-NMR}$ 得到對應於 2,2'-二-(3,7-二甲基辛氧基)-4,4'-伸聯苯基伸乙烯與 2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-對-伸聯苯基伸乙烯的共聚物之光譜。該聚合物型螢光物質 1 所含重複單位的構造式皆示於下面。

(化學式 14)

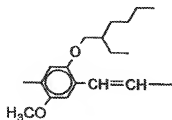


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(45)

(化學式 15)



<吸收光譜，螢光光譜之測量>

上文提及的聚合物型螢光物質 1 及下面參考例 1 至 2 中製成的聚合物型螢光物質 2 至 3 都可以溶在氯仿中。將所得 0.2% 氯仿溶液旋塗在石英板上以形成聚合物薄膜。分別使用自動記錄式分光光度計 UV365(島津公司所製)和螢光分光光度計 850(日立公司所製)測量此薄膜的紫外光可視光吸收光譜與螢光光譜。從吸收光譜得到其吸收邊緣波長。從在 330nm 或 410nm 激發的螢光光譜得到螢光尖峰波長。如表 1 中所示者，實施例 1 的聚合物型螢光物質 1 具有不同於參考 1 至 2 的聚合物型螢光物質 2 至 3 中任一者的光譜。

當聚合物型螢光物質 2 和 3 的吸收邊緣波長分別以 λ_{p2} 與 λ_{p3} 表示時，可滿足下述關係：

$$1239/\lambda_{p2} \geq 1239/\lambda_{p3} + 0.05$$

亦即，申請專利範圍第 1 項中的(C)關係可在聚合物型螢光物質 1 中確定。

參考例 1

<聚合物型螢光物質 2 之合成>

將 4,4'-二-(氣甲基)-2,2'-二-(3,7-二甲基辛氧基)-1,1'-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

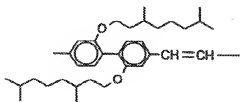
伸聯苯(1.0克)溶在 200 克 1,4-二噁烷內，並通入氮氣 30 分鐘以除空氣，然後，將反應溶液加熱至 95℃。於此溶液中，在 5 分鐘期間內滴加第三丁氧鉀(0.55 克)/無水 1,4-二噁烷(15 克)溶液。接著，將此溶液加熱到 95℃，然後，滴加第三丁氧鉀(0.42 克)/無水 1,4-二噁烷(12 克)溶液。使彼等在 98℃ 下反應 2 小時。於反應後，將混合物冷卻到 50℃，並加入乙酸/1,4-二噁烷混合溶液以中和之。在使其冷卻到室溫後，將此反應溶液傾倒在攪拌離子交換水內。然後，濾出經沈積的沈澱物，並用甲醇洗。將其減壓乾燥而得聚合物。

然後，將其溶解在四氫呋喃中，並將所得溶液傾倒在甲醇內，再以沈澱予以純化。將此沈澱物用乙醇洗後，減壓乾燥而得 0.02 克聚合物型螢光物質。

此聚合物型螢光物質 2 具有相對於聚苯乙烯為 3.3×10^4 之數平均分子量。有關此聚合物型螢光物質 2 之構造，經由 $^1\text{H-NMR}$ 得到對應於聚(2,2'-二(3,7-二甲基辛氧基)-4,4'-伸聯苯基伸乙烯)之光譜。

該聚合物型螢光物質 2 所具重複單位之構造式係下面所示者。

(化學式 16)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (47)

參考例 2

<聚合物型螢光物質 3 之合成>

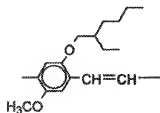
將 2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-對-二甲苯二氯化物 (3.32 克) 溶於 300 克無水四氫呋喃中，並通入氮氣 15 分鐘以去除空氣，然後於室溫下滴加第三丁氧鉀 (6.72 克)/無水四氫呋喃 (30 克) 溶液。隨後，使此溶液在室溫下反應 7 小時。之後，將此反應溶液倒在含有 3.5 毫升冰醋酸的甲醇中，並過濾回收所產生的紅色沈澱物。

之後，用乙醇洗此沈澱物，再用乙醇/離子交換水混合溶劑重複地洗，並於最後，用乙醇洗。將此物減壓乾燥而得 1.3 克聚合物。接著，將此聚合物溶在甲苯內。再將此聚合物溶液倒在甲醇中，並再度予以沈澱純化。回收此沈澱物後，將其減壓乾燥而得聚合物型螢光物質。

此聚合物型螢光物質 3 具有相對於聚苯乙烯的數平均分子量 9.9×10^4 。有關此聚合物型螢光物質 3 的構造，係經由 $^1\text{H-NMR}$ 得到對應於聚(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-對-(仲苯基伸乙烯)-之光譜。

聚合物型螢光物質 3 所含重複單位的構造式係經顯示於下者。

(化學式 17)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(48)

[表 1]

	聚合物型螢 光物質	螢光峰 (nm)	激發波長 (nm)	吸收邊緣 波長(nm)
實施例 1	聚合物型螢 光物質 1	*(460) 548	330	425
參考例 1	聚合物型螢 光物質 2	442	330	425
參考例 2	聚合物型螢 光物質 3	588	410	590

*肩部出現於約 460nm 處

實施例 3

<聚合物型螢光物質 4 之合成>

將 9,9-二-(3,7-二甲基辛基)芴-2,7-二硼酸(0.587 克), 2,7-二溴-9,9-二-(3,7-二甲基辛基)芴(0.592 克)和 1,4-二溴 2,5-二-(3,7-二甲基辛氧基)苯(0.01 克)(莫耳比, 50:45:5)和 0.23 克的碳酸鈉在氬氣圈下鑽入燒瓶內,並於其中加入 2 毫升的甲苯, 2.5 毫升乙醇和 1.2 毫升離子交換水。用氬氣脫除該燒瓶的空氣 25 分鐘後,加入 0.08 克的四-(三苯基膦)鈾,並再除空氣 5 分鐘。將此反應溶液加熱到 90 °C,並使其反應 12 小時。於使其冷卻到室溫後,將反應溶液倒在甲醇/水中。濾出沈著之沈澱物。依序用水和甲醇洗。

然後將該沈澱物溶在四氫呋喃內,並將該溶液倒在甲醇中,再度沈澱純化。將沈澱物減壓乾燥而得 0.59 克聚合物型螢光物質 4。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝、訂、線

五、發明說明 (50)

小時，然後沈積氟化鋰以形成約 0.4nm 厚的膜，接著，沈積鈣以形成 40nm 厚的膜，並於其後，沈積鋁以形成 70nm 厚的膜，作為陰極，而得聚合物 LED。諸沈積操作中的真空度是 8×10^{-6} 托 (Torr) 或更低者。在對所得元件施加 10 伏的電壓時，可觀察到藍色 EL 發射。該元件的發射光譜具有在與聚合物型螢光物質 4 的發射光光譜中相同位置之尖峰。

實施例 4

< 聚合物型螢光物質 5 之合成 >

將 2,2'-二-{4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基}4,4'-二-(氧甲基)聯苯與 2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-對-二甲苯二氯化物以 98:2 的莫耳比鑽入，並使用第三丁氧鉀經由脫氧鹵方法予以聚合。所得聚合物稱為聚合物型螢光物質 5。

聚合物型螢光物質 5 為 2,2'-二{4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基}-4,4'-伸聯苯基伸乙烯與 2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-對-伸苯基伸乙烯之無規共聚物。

聚合物型螢光物質 5 所含重複單位的構造式為下面所示者。

(化學式 20)

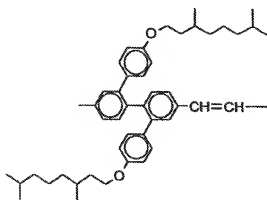
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

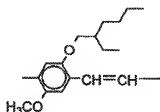
訂

線

五、發明說明 (51)



(化學式 21)



實施例 5

<聚合物型螢光物質 6 之合成>

將 2,7-二(溴甲基)-9,9-二-(3,7-二甲基辛基)芴與三苯腈反應而得磷鹽。將此磷鹽，2,7-二-(甲醯基)-9,9-二-(3,7-二甲基辛基)芴，2,5-二-(3,7-二甲基辛氧基)對苯二甲醛以 1:0.96:0.04 的莫耳比饋入，並經由 Wittig 反應予以聚合。所得聚合物稱為聚合物型螢光物質 6。

此聚合物型螢光物質 6 為 9,9-二-(3,7-二甲基辛基)芴伸乙烯/2,5-二-(3,7-二甲基辛基)-伸苯基伸乙烯之無規共聚物。

聚合物型螢光物質 6 所含重複單位的構造式係下面所示者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

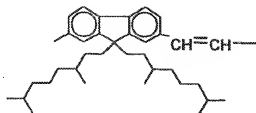
裝

訂

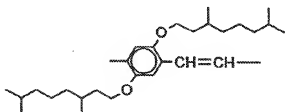
線

五、發明說明 (52)

(化學式 22)



(化學式 23)



實施例 6

<聚合物型螢光物質 7 之合成>

將 2,2'-二-(3,7-二甲基辛氧基)-4,4'-二-(溴甲基)伸聯苯基與三苯基膦反應得到磷鹽。將此磷鹽，2,2'-二-(3,7-二甲基辛氧基)-4,4'-二-(甲醯基-伸苯基，2,5-二-(3,7-二甲基辛氧基)對苯二甲醛以 1 : 0.96 : 0.04 的莫耳比饋入，並經由 Wittig 反應予以聚合。所稱聚合物稱為聚合物型螢光物質 7。

此聚合物型螢光物質 7 係 2,2'-二-(3,7-二甲基辛氧基)伸聯苯基伸乙烯基與 2,5-二-(3,7-二甲基辛基)-伸苯基伸乙烯基的無規共聚物。

該聚合物型螢光物質 7 所含重複單位的構造式為下面所示者。

(化學式 24)

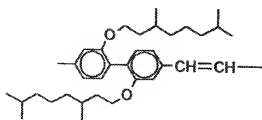
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

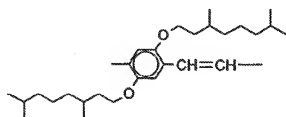
訂

線

五、發明說明 (53)



(化學式 25)



實施例 7

<聚合物型螢光物質 8 之合成>

將 2,2'-二-(4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基)-4,4'-二-(溴甲基)伸聯苯基與三苯基磷反應而得一磷鹽。將此磷鹽，2,2'-二-(4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基)-4,4'-二-(甲醯基)-伸聯苯基，2,5-二-(3,7-二甲基辛氧基)對苯二甲酸以莫耳比 1:0.96:0.04 饋入，並經由 Wittig 反應予以聚合。所得聚合物稱為聚合物型螢光物質 8。

此聚合物型螢光物質 8 為 2,2'-二-(4-(3,7-二甲基辛氧基)苯基)-伸聯苯基伸乙烯基與 2,5-二-(3,7-二甲基辛氧基)伸苯基伸乙烯基之無規共聚物。

聚合物型螢光物質 8 所含重複單位的構造式為下面所示者。

(化學式 26)

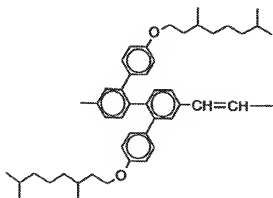
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

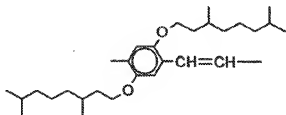
訂

線

五、發明說明 (54)



(化學式 27)

實施例 8

<聚合物型螢光物質 9 之合成>

將 9,10-二-(3,7-二甲基辛基)-2,7-二-(溴甲基)-二氫菲與三苯膦反應而得一鎂鹽。將此鎂鹽，9,10-二-(3,7-二甲基辛基)-2,7-二-(甲醯基)-二氫菲，2,5-二-(3,7-二甲基辛氧基)對苯二甲醛以 1 : 0.96 : 0.04 的莫耳比饋入，並經由 Wittig 反應予以聚合。所得聚合物稱為聚合物型螢光物質 9。

此聚合物型螢光物質 9 為 9,10-二-(3,7-二甲基辛基)-二氫菲伸乙烯基與 2,5-二-(3,7-二甲基辛基)-伸苯基伸乙烯基之無規共聚物。

該聚合物型螢光物質 9 所含重複單位的構造式為下面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

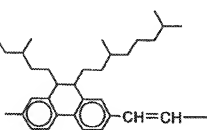
訂

線

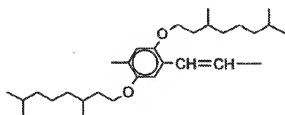
五、發明說明(55)

所示者。

(化學式 28)



(化學式 29)



實施例 9

<聚合物型螢光物質 10 之合成>

將 9,10,11,12-四-(3,7-二甲基辛基)-2,7-二-(溴甲基)四氫嵌二萸與三苯膦反應而得一磷鹽。將此磷鹽、9,10,11,12-四(3,7-二甲基辛基)-2,7-二(甲醯基)-四氫嵌二萸、2,5-二-(3,7-二甲基辛氧基)對苯二甲醛以 1:0.96:0.04 的莫耳比饋入，並經由 Wittig 反應予以聚合。所得聚合物稱為聚合物型螢光物質 10。

此聚合物型螢光物質 10 為 9,10,11,12-四-(3,7-二甲基辛基)伸四氫嵌二萸基伸乙烯基與 2,5-二-(3,7-二甲基辛基)伸苯基伸乙烯基之無規共聚物。

該聚合物型螢光物質 10 所含重複單位的構造式為下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

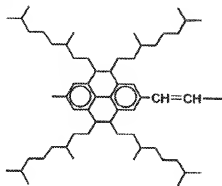
訂

線

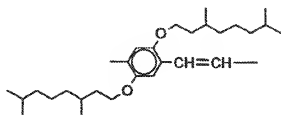
五、發明說明 (56)

面所示者。

(化學式 30)



(化學式 31)

實施例 10

<聚合物型螢光物質 11 之合成>

將 2,2'-二-(3,7-二甲基辛氧基)仲聯苯基-4,4'-二乙烯基，2,2'-二-(3,7-二甲基辛氧基)-4,4'-二溴-聯苯與 2,5-二-(3,7-二甲基辛氧基)-1,4-二溴苯以 1 : 0.96 : 0.04 之莫耳比饋入並經由 Heck 反應予以聚合。所得聚合物稱為聚合物型螢光物質 11。

此聚合物型螢光物質 11 為 2,2'-二-(3,7-二甲基辛氧基)仲聯苯基仲乙烯基與 2,5-二-(3,7-二甲基辛基)仲苯基仲乙烯基之無規共聚物。

聚合物型螢光物質 11 所含重複單位的構造式為下面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

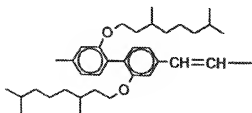
訂

線

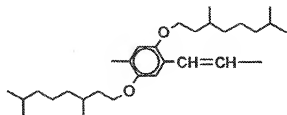
五、發明說明(57)

所示者。

(化學式 32)



(化學式 33)



實施例 11

<聚合物型螢光物質 12 之合成>

將 4,4'-二溴-2,2'-二-(3,7-二甲基辛氧基)蒽, 1,4-二-(4-溴-2-(3,7-二甲基辛氧基)苯乙烯基)-2,5-二-(3,7-二甲基辛氧基)苯, 9,9-二-(3,7-二甲基辛基)蒽-2,7-二(丙基硼酸酯)以 1 : 0.96 : 0.04 的莫耳比饋入, 並經由 Suzuki 偶合反應予以聚合。所得聚合物稱為聚合物型螢光物質 12。

此聚合物型螢光物質 12 為 3-(3,7-二甲基辛氧基)伸苯基-9,9-二-(3,7-二甲基辛基)蒽-2,7-二基-2-(3,7-二甲基辛氧基)-伸苯基伸乙烯基與 2,5-二-(3,7-二甲基辛氧基)伸苯基伸乙烯基之無規共聚物。

該聚合物型螢光物質 12 所含重複單位之構造式為下面所示者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

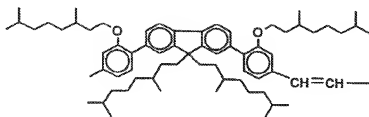
表

訂

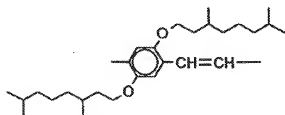
線

五、發明說明(58)

(化學式 34)



(化學式 35)



本發明具有特殊重複單位的聚合物型螢光物質具有強螢光，且可適當地同為聚合物 LED 及雷射用染料。另外，經由使用該聚合物型螢光物質所得聚合物 LED 顯示出較低的電壓及高電發光效率。所以，該聚合物 LED 可以適當地用為液晶顯示裝置的後光或曲面或平面形式的照明用光源，及顯示裝置例如平盤式顯示器包括節段型或點矩陣型者等。

第 89114902 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(90 年 11 月 23 日)

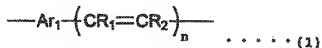
1. 一種聚合物型螢光物質，其以固體狀態發射螢光且具有以聚苯乙烯為標準的數平均分子量 10^3 至 10^8 ，其中該物質含有一或多個分別由下式(1)和式(3)所示之重複單位，且彼等單位係經選擇成可滿足下列條件(a)至(c)者：

(a)：由式(1)和(3)所示重複單位的總量為整體重複單位的量之 50 莫耳%或更高者，

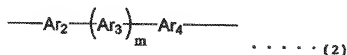
(b)：由式(3)所示重複單位的量為以式(1)和式(3)所表重複單位總量之 0.1 莫耳%以上且 9 莫耳%以下，及

(c)：當僅由式(1)所示重複單位構成的聚合物所具吸收邊緣波長以 $\lambda_1(\text{nm})$ 表示且僅由式(3)所示重複單位構成的聚合物所具吸收邊緣波長係以 $\lambda_2(\text{nm})$ 表示時，滿足下述關係：

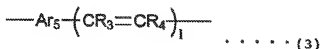
$$1239/\lambda_1 \geq 1239/\lambda_2 + 0.05$$



該式中 Ar_1 為下式(2)所示的基； R_1 與 R_2 各獨立選自下列所成組合中之基：氮原子，含 1 至 20 個碳原子的烷基，含 6 至 60 個碳原子的芳基，含 4 至 60 個碳原子的雜環化合物基及氫基；且 n 為 0 或 1。



於該式中， Ar_2 至 Ar_4 各獨立表示在主鏈中含 6 至 60 個碳原子的伸芳基，或在主鏈中含 4 至 60 個碳原子的雜環化合物基； Ar_2 至 Ar_4 中至少一者為 6-員環以外之基，或 Ar_2 至 Ar_4 中至少一者具有氫原子以外的取代基；當帶有眾多取代基時，彼等可相同或相異；相鄰的環可直接或經由一取代基互相連接而形成一環； m 為 0 至 3 的整數；其中， Ar_2 與 Ar_4 組成一構造於其中若 Ar_2 平行於聚合物主鏈移動時，其不會完全與 Ar_4 重疊；



於該式中， Ar_5 表示在主鏈中含 6 至 60 個碳原子之伸芳基，或在主鏈中含 4 至 60 個碳原子之雜環化合物基； R_3 與 R_4 各獨立表示選自下列所成組合中之基：氫原子，含 1 至 20 個碳原子的烷基，含 6 至 60 個碳原子的芳基，含 4 至 60 個碳原子的雜環化合物基和氫基； l 為 0 或 1。

2. 一種聚合物型螢光物質，其以固體狀態發射螢光且具有相對於聚苯乙烯為 10^3 至 10^8 之數平均分子量，其中該物質包含各一或多個分別由下式(1)、式(3)和式(4)表示之重複單位，且彼等重複單位係經選擇成可滿足下述條件(d)至(f)者：

(d)：由式(1)所示的重複單位之量為全體重複單位

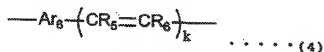
總量之 10 莫耳%或更高者，且由式(1)、式(3)和式(4)所示的重複單位之總量為全體重複單位的總量之 50 莫耳%或更高者，

(e)：由式(3)所示的重複單位之量為以由式(1)、式(3)和式(4)所示諸重複單位的總量計算時之大約 0.1 莫耳%且低於 9 莫耳%，及

(f)：當僅由式(1)所示重複單位構成的聚合物所具吸收邊緣波長係以 $\lambda_1(\text{nm})$ 表示，僅由式(3)所示重複單位構成的聚合物所具吸收邊緣波長係以 $\lambda_2(\text{nm})$ 表示且僅由式(4)所示重複單位構成的聚合物所具吸收邊緣波長係以 $\lambda_3(\text{nm})$ 表示時，滿足下述關係：

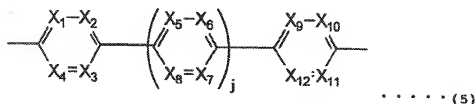
$$1239/\lambda_1 \geq 1239/\lambda_2 + 0.05$$

$$1239/\lambda_3 \geq 1239/\lambda_2 + 0.05$$



於該式中， Ar_6 為在主鏈中含 6 至 60 個碳原子的仲芳基，或主鏈中含 4 至 60 個碳原子的雜環化合物基； R_5 和 R_6 各獨立表示選自下列所成組合中之基：氫原子，含 1 至 20 個碳原子的烷基，含 6 至 60 個碳原子的芳基，含 4 至 60 個碳原子的雜環化合物基，及氘基；且 k 為 0 或 1。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物型螢光物質，其中該式(2)所示基係下式(5)所示基：



於該式中， X_1 至 X_{12} 各獨立表示 $C-R_7$ 或 N ，且 X_1 至 X_{12} 中至少一者為 $C-R_7$ ；其中， R_7 表示選自下列所成組合中之基：氫原子，含 1 至 20 個碳原子的烷基，含 1 至 20 個碳原子的烷氧基，含 1 至 20 個碳原子的烷硫基，含 1 至 60 個碳原子的烷基矽烷基，含 1 至 40 個碳原子的烷胺基，含 6 至 60 個碳原子的芳基，含 6 至 60 個碳原子的芳氧基，含 7 至 60 個碳原子的芳基烷基，含 7 至 60 個碳原子的芳基烷氧基，含 8 至 60 個碳原子的芳基烯基，含 8 至 60 個碳原子的芳基炔基，含 6 至 60 個碳原子的芳胺基，含 4 至 60 個碳原子的雜環化合物基，和氫基；至少一個 R_7 為氫原子以外的基；在含有眾多個 R_7 's 時，彼等可相同或相異；式(5)所示的基具有至少一個氫原子以外的取代基，且當基(5)具有眾多個取代基時，彼等可相同或相異；相鄰的 6-員環可直接或透過取代基互相連接形成一環； j 為 0 至 3 的整數；其中， X_1 與 X_9 、 X_2 與 X_{10} 、 X_3 與 X_{11} 、及 X_4 與 X_{12} 分別地不同時相同，且 X_1 與 X_{12} 、 X_2 與 X_{11} 、 X_3 與 X_{10} 、及 X_4 與 X_9 分別不同時相同。

4. 如申請專利範圍第 3 項之聚合物型螢光物質，其中於該式(5)中 $j=0$ 。

5. 一種聚合物發光裝置，其包括一對包括一陽極與一陰極

之電極，其中至少一者為透明或半透明者；及至少一發光層，其係經配置在該等電極之間，其中在該發光層內含有如申請專利範圍第1項至第4項中任一項所述聚合物型螢光物質。

6. 如申請專利範圍第5項之聚合物發光裝置，其中在至少於一電極與該發光層之間配置有一含有傳導性聚合物之層使得該含有傳導性聚合物的層鄰接該電極。
7. 如申請專利範圍第5項之聚合物發光裝置，其中於至少在一電極與該發光層之間配置有具有2毫微米或更小的厚度之絕緣層使得該絕緣層鄰接該電極。
8. 如申請專利範圍第5至7項中任一項之聚合物發光裝置，其中在該陰極與該發光層之間配置有包括電子傳送性化合物之層使得該包括電子傳送性化合物之層鄰接該發光層。
9. 如申請專利範圍第5至7項中任一項之聚合物發光裝置，其中在該陽極與該發光層之間配置有包括電洞傳送化合物之層使得該包括電洞傳送性化合物之層鄰接該發光層。
10. 如申請專利範圍第5至7項中任一項之聚合物發光裝置，其中在該陰極與該發光層之間配置有包括電子傳送性化合物之層使得該包括一電洞傳送性化合物之層鄰接到該發光層，且在該陽極與該發光層之間配置有包括電洞傳送性化合物之層使得該包括電洞傳送性化合物之層鄰接該發光層。
11. 如申請專利範圍第5至7項中任一項之聚合物發光裝

置，該發光裝置係包含在平式光源中。

12.如申請專利範圍第5至7項中任一項之聚合物發光裝置，該發光裝置係包含在節段式顯示器中。

13.如申請專利範圍第5至7項中任一項之聚合物發光裝置，該發光裝置係包含在點矩陣式顯示器中。

14.如申請專利範圍第5至7項中任一項之聚合物發光裝置，該發光裝置係包含在液晶顯示器中。